

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-098214

(43)Date of publication of application : 14.04.1998

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

(21)Application number : 08-250434

(71)Applicant : SEMICONDUCTOR RES FOUND

(22)Date of filing : 20.09.1996

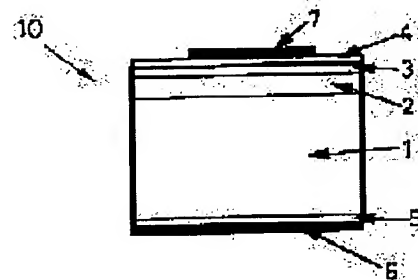
(72)Inventor : NISHIZAWA JUNICHI

## (54) ZNSE SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING DEVICE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a ZnSe semiconductor light-emitting device which is simple-structured, has a good ion implantation efficiency and can emit pure blue light at room temperatures.

SOLUTION: A ZnSe semiconductor light-emitting device 10 has a p-type ZnSe substrate 1 which is made by doping p-type impurities such as Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>Se, and LiN<sub>3</sub> a p-type ZnSe growth layer 2, which is epitaxially grown on the substrate by doping Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>Se, LiN<sub>3</sub>, etc., into the substrate, an n-type diffusion layer 3 formed on the p-type ZnSe growth layer 2, an n<sup>+</sup>-type ohmic contact layer 4 formed on the n-type diffusion layer 3 by MOCVD, and a p<sup>+</sup>-type contact layer 5 formed on a rear face of the p-type ZnSe substrate 1. A p-type electrode 6 is formed on the p<sup>+</sup>-type contact layer 5 and an n-type electrode 7 which is smaller in area than the p-type electrode is formed on the n<sup>+</sup>-type ohmic contact layer 4.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2967122

[Date of registration] 20.08.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-98214

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月14日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 33/00

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00

D

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-250434

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 9 月20日

(71) 出願人 000173902

財団法人半導体研究振興会

宮城県仙台市青葉区川内 (番地なし)

(72) 発明者 西澤 潤一

宮城県仙台市青葉区米ヶ袋 1 丁目 6 番16号

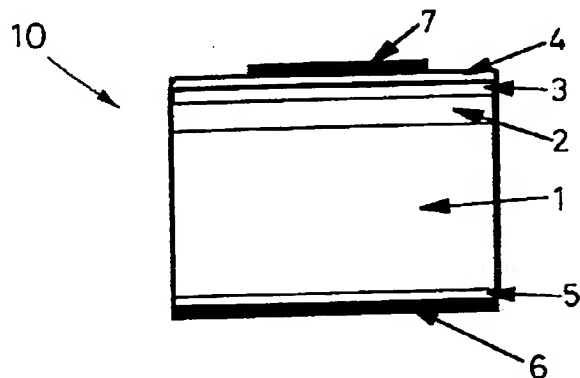
(74) 代理人 弁理士 平山 一幸 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 ZnSe半導体発光素子

(57) 【要約】

【課題】 簡単なデバイス構造で注入効率がよく、室温で純青色発光ができる ZnSe 半導体発光素子を提供する。

【解決手段】 ZnSe 半導体発光素子 10 は、Na<sub>2</sub>S、Na<sub>2</sub>Se、LiN<sub>3</sub> などの p 型不純物を添加して製造した p 型 ZnSe 基板 1 と、この基板上に Na<sub>2</sub>S、Na<sub>2</sub>Se、LiN<sub>3</sub> などを添加してエピタキシャル成長した p 型 ZnSe 成長層 2 と、この p 型 ZnSe 成長層 2 上に形成した n 型拡散層 3 と、この n 型拡散層 3 上に MOCVD により成長した n<sup>+</sup> オーミックコンタクト層 4 と、p 型 ZnSe 基板 1 の裏面に形成した p<sup>+</sup> コンタクト層 5 とを有しており、この p<sup>+</sup> コンタクト層 5 に p 側電極 6 を形成し、n<sup>+</sup> オーミックコンタクト層 4 に p 側電極 6 より面積の狭い n 側電極 7 を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともSeを溶媒主成分とした液相成長法によって形成したZnSeのp型成長層と、このZnSeのp型成長層上に有機金属化学気相成長法によって形成したn型層とを備え、上記p型成長層と上記n型層とによりpn接合を形成した、ZnSe半導体発光素子。

【請求項2】 Seを溶媒主成分として蒸気圧制御温度差法によって製造したZnSeのp型結晶の基板と、この基板上にSeを溶媒主成分として蒸気圧制御温度差法を用いたエビタキシャル成長によって形成したp型成長層と、このp型成長層の表面に少なくとも有機金属気相成長法により注入層として形成したn<sup>+</sup>層とを備え、上記p型成長層と上記n<sup>+</sup>層とによりpn接合を形成した、ZnSe半導体発光素子。

【請求項3】 少なくともSeを溶媒主成分とした液相成長法によって形成したZnSeのp型成長層と、このZnSeのp型成長層上にZnを溶媒主成分とする熱処理拡散法によって形成したn型拡散層と、このn型拡散層の表面に有機金属気相成長法により形成したn<sup>+</sup>ZnSe層のオーミックコンタクト層とを備え、上記p型成長層と上記n型拡散層とによりpn接合を形成した、ZnSe半導体発光素子。

【請求項4】 Seを溶媒主成分として蒸気圧制御温度差法によって製造したZnSeのp型結晶の基板上に、前記p型成長層をSeを溶媒主成分として蒸気圧制御温度差法を用いたエビタキシャル成長によって形成し、このp型成長層と前記n型拡散層とによりpn接合を形成したことを特徴とする、請求項3に記載のZnSe半導体発光素子。

【請求項5】 前記ZnSeのpn接合にあって、少なくとも前記p型成長層を前記Seを溶媒主成分とし、I族元素のSe、S化合物或いは窒化物をp型不純物として添加し、Znの蒸気圧を前記Se溶媒上へ印加する蒸気圧制御温度差液相成長法によって形成したことを特徴とする、請求項1、2又は3に記載のZnSe半導体発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、表示用発光素子に利用し、室温で純青色発光させるための青色発光ダイオードなどのZnSe半導体発光素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ZnSe系の青色発光素子は、自己補償効果などにより低抵抗のp型結晶が得られないこと、構成元素の蒸気圧が高いことなどの理由により、GaPやGaAs系の緑から赤色の波長域をカバーする発光素子の製造方法のような、熱平衡状態での液相成長による結晶成長法でpn接合を形成することが困難である。このような青色発光素子のZnSeデバイスは、非平衡な低

温成長で導電制御が可能な有機金属化学気相成長法（以下、「MOCVD法」という。）などの気相成長法や分子線エビタキシー（以下、「MBE」という。）などを用いて、MIS（Metal Insulator Semiconductor）構造またはpn接合を形成する方法が多く採られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記のような従来の成長方法では、格子定数がZnSeに近いGaAs結晶などを基板とするため、格子不整合によって格子欠陥が生じたり、バッファ層を加えた多層構造にしなければならなかった。そのために、ZnSeデバイス製造工程は複雑で、高い生産コストが要求されるなどの解決すべき課題があった。

【0004】 さらに、Se溶媒を用いた液相成長によってだけでもp型及びn型が実現されるが、この場合はどちらを後成長にしても成長界面でのキャリア同士の補償が生じて厚いI層が生じやすいために、一方の導電型に高いキャリア密度が実現されても注入効率を向上させることが難しいという新たな解決課題が生じていた。

【0005】 本発明はこのような従来の技術における課題を解決するものであり、簡単なデバイス構造で注入効率がよく、室温で純青色発光ができるZnSe半導体発光素子を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、請求項1に記載の発明のZnSe半導体発光素子は、少なくともSeを溶媒主成分とした液相成長法によって形成したZnSeのp型成長層と、ZnSeのp型成長層上に有機金属化学気相成長法によって形成したn型層とを備え、p型成長層とn型層とによりpn接合を形成する構成としている。

【0007】 さらに、請求項2に記載の発明のZnSe半導体発光素子は、Seを溶媒主成分として蒸気圧制御温度差法によって製造したZnSeのp型結晶の基板と、基板上にSeを溶媒主成分として蒸気圧制御温度差法を用いたエビタキシャル成長によって形成したp型成長層と、p型成長層の表面に少なくとも有機金属気相成長法により注入層として形成したn<sup>+</sup>層とを備え、p型成長層とn<sup>+</sup>層とによりpn接合を形成する構成としている。

【0008】 また、請求項3に記載の発明のZnSe半導体発光素子は、少なくともSeを溶媒主成分とした液相成長法によって形成したZnSeのp型成長層と、ZnSeのp型成長層上にZnを溶媒主成分とする熱処理拡散法によって形成したn型拡散層と、n型拡散層の表面に有機金属気相成長法により形成したn<sup>+</sup>ZnSe層のオーミックコンタクト層とを備え、p型成長層とn型拡散層とによりpn接合を形成する構成としている。

【0009】 また、請求項4に記載の発明のZnSe半導体発光素子は、上記構成に加え、Seを溶媒主成分と

3

して蒸気圧制御温度差法によって製造したZnSeのp型結晶の基板上に、p型成長層をSeを溶媒主成分として蒸気圧制御温度差法を用いたエビタキシャル成長によって形成し、p型成長層とn型拡散層とによりpn接合を形成する構成としている。

【0010】さらに、請求項5に記載の発明のZnSe半導体発光素子は、ZnSeのpn接合にあって、少なくともp型成長層をSeを溶媒主成分とし、I族元素のSe、S化合物或いは窒化物をp型不純物として添加し、Znの蒸気圧をSe溶媒上へ印加する蒸気圧制御温度差液相成長法によって形成する構成としている。

【0011】上記のように構成されたZnSe半導体発光素子では、発光層となるZnSeのp型成長層とn型層とで良好なpn接合を形成し、また、ZnSe基板上のZnSeのp型成長層とn<sup>+</sup>層とでpn接合を形成した場合、n<sup>+</sup>層は注入層及びコンタクト層となる。したがって、ZnSe半導体発光素子に順方向の電流を流すと、n型層或いはn<sup>+</sup>層から多数キャリアの電子がp型成長層に送り込まれ、ホール（正孔）と再結合して光が発生し、この光が外部へ放出される。この光は、室温で発光波長471nm、半値幅8.1nmの特性を示し、純青色発光する。

【0012】さらにZnSeのp型成長層とn型拡散層とで形成したpn接合に対して、オーミックコンタクト層により電極とのコンタクト抵抗がさがるので、キャリアの注入効率が高い。

【0013】また、ZnSeのp型成長層の表面を平坦に形成し、この平坦な表面に直接n型拡散層を形成して、結晶の残留ダメージ層を低減する。したがって、本発明のZnSe半導体発光素子では、表面の平坦なZnSeのp型成長層上に直接n型層を形成できるので、結晶欠陥による非発光中心がなく、注入効率が極めて大きい。さらに、ZnSe半導体発光素子の構造が単純なpn接合からなる発光デバイス構造を実現できる。

【0014】また、本発明のZnSe半導体発光素子では、GaAsなどの異種化合物を基板として使用しない、いわゆるホモ構造で形成されるデバイスであるため、結晶成長時に格子不整合による結晶欠陥の発生がない。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、図示した実施形態に基づき本発明を詳細に説明する。図1は、本発明によって製造されたZnSe半導体発光素子の構成を示す断面図である。このZnSe半導体発光素子10は、ZnSeを主成分とするpn接合デバイス構造を有している。

【0016】図1において、ZnSe半導体発光素子10は、Na<sub>2</sub>S、Na<sub>2</sub>Se、LiN<sub>3</sub>などのp型不純物を添加して製造されたp型ZnSe基板1と、この基板上にNa<sub>2</sub>S、Na<sub>2</sub>Se、LiN<sub>3</sub>などを添加してエビタキシャル成長されたp型ZnSe成長層2と、こ

4

のp型ZnSe成長層2上に形成されたn型拡散層3と、このn型拡散層3上にMOCVDにより成長されたn<sup>+</sup>オーミックコンタクト層4と、p型ZnSe基板1の裏面に形成されたp<sup>+</sup>コンタクト層5とを有しており、このp<sup>+</sup>コンタクト層5にp側電極6を形成し、n<sup>+</sup>オーミックコンタクト層4にp側電極6より面積の狭いn側電極7を形成している。このn側電極7は、光を効率よく取り出すために最適な形状にするのが望ましく、例えばp側電極6に対応した穴あき電極であってもよい。なお、p型ZnSe成長層2は5〜30μm、n型拡散層3は0.5〜2μm、n<sup>+</sup>オーミックコンタクト層4及びp<sup>+</sup>オーミックコンタクト層5は10〜200Å程度に形成されている。

【0017】次に、ZnSe半導体発光素子10の製造方法について説明する。ZnSe半導体発光素子10は、蒸気圧制御温度差法（以下、「TDM・CVP法」という。）による液相エビタキシャル成長法とMOCVD法を組み合わせる製造される。p型バルクZnSe単結晶を得る方法については、本発明者が既に蒸気圧制御法を提案し、Znの蒸気圧を制御したZnSeの液相成長法を特公昭60-37077号公報、特公昭60-42199号公報、特公昭60-570759号公報及び特公昭61-28640号公報等で開示し、p型または高抵抗の結晶完全性の優れた基板が得られている。また、Seを溶媒主成分とした液相成長によってpn接合デバイスを得るための方法を、特公平7-83139号公報に開示している。これによれば、良好な結晶性からなるpn接合デバイスが実現できる。

【0018】先ず、p型ZnSe基板1は、p型不純物としてI族元素のSe、Sの化合物或いは窒化物である、例えばNa<sub>2</sub>S、Na<sub>2</sub>Se、LiN<sub>3</sub>などを添加して、Seを溶媒主成分とした蒸気圧制御温度差法による粒界成長を伴う熱処理成長によって作製したZnSeのp型バルク結晶を、結晶面（111）でウエハ状に切り出して元基板とした。

【0019】次に、このp型ZnSe基板1上に、同じくSeを溶媒主成分として上記p型不純物を添加して、成長温度900〜1100℃でp型ZnSe成長層2をエビタキシャル成長させる。この場合、p型不純物として、Na<sub>2</sub>SまたはLiN<sub>3</sub>が最適である。ただし、このp型エビタキシャル成長法は、上記TDM・CVP法に限らず、徐冷法やディップ法などでも可能であるが、最も結晶性の良い結晶が得られやすい点から、TDM・CVPを用いるのが望ましい。

【0020】さらに、Gaを2〜10%添加したZn溶液を用いて、このp型ZnSe成長層2の表面にn型拡散層3を形成する。これは、例えば内径6〜10φの石英アンプルにZnを約1g、Ga20〜100mgを投入して、真空引きしながら600℃〜800℃の温度で溶かし合わせて合金化し、その後、p型単結晶をZn溶

50

液に接触させた状態で真空中で封じきり、550℃～760℃の範囲で5～30分間熱処理してp型単結晶の表面層へGaを拡散させることで、キャリア密度 $5 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度で深さ1μm未満のn型層領域を形成することができる。

【0021】このn型拡散層3は、従来の方法では拡散時間が2時間程度、拡散温度が700℃以上であったのに対して、本発明のZnSe半導体発光素子では5～30分程度とかなり短時間でよく、さらに拡散温度も600℃程度の低温でよい。このようにして成長させるとn型反転したp層の高抵抗化を極力抑えることができる。しかし、その結果、キャリアの注入量の点で若干希薄になったn層を補強するため、次に示すように、より低温で高いキャリア密度が得られるMOCVD法によりn<sup>+</sup>コンタクト層を成長させることによって、電極とのコンタクトが改善され、高い注入効率を得られるようになる。

【0022】次に、n型不純物としてジエチルヨウソ(DEI)など、ソースガスとしてジエチルセレン(DES<sub>e</sub>)、ジエチルジnk(DEZn)などを用いてMOCVD法によってn<sup>+</sup>オーミックコンタクト層4を成長させる。このn<sup>+</sup>オーミックコンタクト層4のキャリア密度は $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上である。なお、十分に結晶性が良く高いキャリア密度を持つn層は、電子注入層として使えるので、上記n<sup>+</sup>オーミックコンタクト層4をp型ZnSe成長層2の上に直接形成して注入層としたn<sup>+</sup>層としてもよい。このMOCVD法によって、n<sup>+</sup>オーミックコンタクト層4は熱処理によって拡散層3が変質しないようなn拡散より低い温度で、高いキャリア密度を確実に得ることができる。

【0023】次いで、n<sup>+</sup>オーミックコンタクト層4の形成と同様にして、 $1 \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度のp<sup>+</sup>コンタクト層5を、MOCVD法によりDES<sub>e</sub>及びDEZnをソースガスにし、p型ドーパントとして三弗化窒素(NF<sub>3</sub>)などを用いて成長させる。

【0024】そして、成長基板を取り出し、AuまたはAu系合金(Au-Pd、Au-Ptなど)を用いて真空蒸着法によりp側電極6とn側電極7を形成する。これらの金属電極を、キャリア密度が $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 代のp型ZnSe基板やエビタキシャル層に形成しても十分にコンタクトが取れないので、上記n<sup>+</sup>オーミックコンタクト層4やp<sup>+</sup>コンタクト層5を形成している。

【0025】なお、TDM・CVP法による液相エビタキシャル成長では、p型結晶成長用のドーパントとして、上記Na<sub>2</sub>S、Na<sub>2</sub>Se、LiN<sub>3</sub>などを用いてp基板上にエビタキシャル成長させるが、成長温度900℃～1100℃、Zn蒸気圧1.7～13.0atmの範囲で設定して、成長結晶の化学量論的組成を制御している。

【0026】図2はSeを溶媒としてTDM・CVP法

により液相エビタキシャル成長させたp型成長層の不純物添加量に対する不純物密度の関係を示している。Na<sub>2</sub>Seは最も高い不純物密度が得られるが、Na<sub>2</sub>S、LiN<sub>3</sub>などと比べて成長表面のモロロジーがやや凹凸になる傾向があるので、その上にn型層を形成する場合は研磨・ポリッシング工程が必要になり、それによるダメージ層を完全に除去しなければならない。

【0027】それに対して、Na<sub>2</sub>S、LiN<sub>3</sub>を添加した場合は、成長表面平滑性は良好になるので、成長面上に直接n型層を形成できるため、結晶表面の残留ダメージ層によって発生した格子欠陥による非発光センターの増加を招くことはない。この点からも結晶面(111)切り出し基板の研磨ダメージによる結晶性の劣化に関しては、p型エビタキシャル成長初期のメルトバックや熱処理効果による回復が期待できるので、結晶面(111)pタイプ基板に直接n型層を形成する方法によるpn接合よりも注入効率の向上効果が大い。

【0028】次に、ZnSe半導体発光素子10の作用について説明する。図3は本発明のZnSe半導体発光素子に、順方向に電流を流した時の発光波長特性を示す図である。ZnSe半導体発光素子10に順方向に電流を流すと、n型拡散層3から多数キャリアの電子がp型ZnSe成長層2に送り込まれ、ホール(正孔)と再結合して光が発生し、この光が外部へ放出される。図3に示すように、この光は室温で、発光波長471nm、半値幅8.1nmの特性を示し、純青色発光が実現している。

【0029】このように本発明では、p型ZnSe基板1を用い、熱平衡状態下での液相エビタキシャル成長によってp型ZnSe成長層2を形成しているが、このp型ZnSe成長層2は比較的高い不純物密度を有しており、また、成長中の蒸気圧制御の効果により成長した結晶の結晶性も良好なので、発光層として使うことができる。

【0030】また本発明では、ドーパントとしてNa<sub>2</sub>SやLiN<sub>3</sub>を用いて、p型ZnSe成長層をエビタキシャル成長させているので、表面の平滑性がきわめて良くなり、そのため、p型ZnSe成長層上に直接n型拡散層を成長させることができる。

【0031】したがって、本発明により形成したZnSe半導体発光素子では、結晶表面の残留ダメージ層によって発生した格子欠陥による非発光中心の増加がなくなり、p型基板に直接n型層を形成する従来のデバイスよりも、注入効率が極めて高くなる。

【0032】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明のZnSe半導体発光素子は、注入効率がよく、室温で発光波長471nm、半値幅8.1nmの純青色発光ができるという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるZnSeのpn接合デバイス構造の断面図である。

【図2】Seを溶媒とした、p型エピタキシャル成長におけるSe溶媒への不純物の添加量と不純物密度の関係を示す図である。

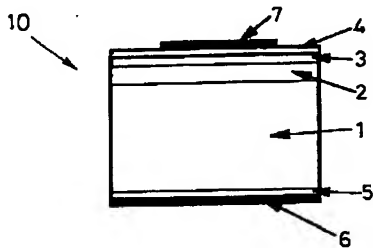
【図3】本発明によるZnSeのpn接合デバイスの発光特性を示す図である。

【符号の説明】

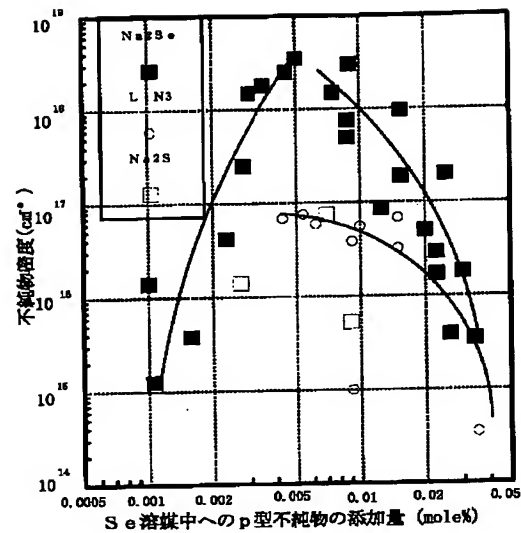
\*

- \* 1 p型ZnSe基板
- 2 p型ZnSe成長層
- 3 n型拡散層
- 4 n<sup>+</sup>ZnSeコンタクト層
- 5 p<sup>+</sup>ZnSeコンタクト層
- 6 p側電極
- 7 n側電極

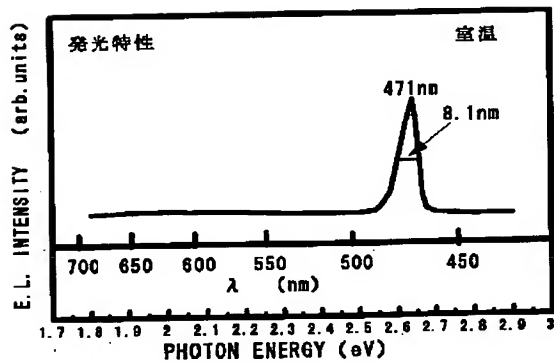
【図1】



【図2】



【図3】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**